

JUL 31 2006

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000159936 A

(43) Date of publication of application: 13.06.00

(51) Int. Cl

C08L 21/00

B60C 5/00

C08L101/00

F16L 11/04

(21) Application number: 10333922

(22) Date of filing: 25.11.98

(71) Applicant: YOKOHAMA RUBBER CO LTD;THE

(72) Inventor: YAMAUCHI SHIGERU  
WATANABE JIRO  
YAMAKAWA KATSUHITO(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION  
AND PNEUMATIC TIRE AND HOSE USING THE  
SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition having enhanced durability, especially at low temperature while retaining gas impermeability.

SOLUTION: In the thermoplastic elastomer composition comprising an elastomer composition

(A) as a dispersing phase, thermoplastic resin composition (B) as the matrix where the thermoplastic resin composition comprises blend of two or more kinds of thermoplastic resins, the particle size of the dispersed particles in the elastomer composition (A) is  $\leq 10 \mu\text{m}$ , and the particle size of the resin composition (D) dispersing in the matrix resin composition (C) in the thermoplastic resin composition (B) is smaller than the dispersing rubber particles.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

JUL. 31. 2006 3:10PM

CBL&amp;H 202 293 6229

RECEIVED  
CENTRAL FAX CENTER NO. 4825 P. 7

JUL 31 2006

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特許公報 (B1)

(11)特許番号

特許第2999188号  
(P2999188)

(45)発行日 平成12年1月17日 (2000.1.17)

(24)登録日 平成11年11月5日 (1999.11.5)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 L 21/00  
B 60 C 5/00  
C 08 L 101/00  
F 16 L 11/04

識別記号

F I  
C 08 L 21/00  
B 60 C 5/00  
C 08 L 101/00  
F 16 L 11/04

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-333022

(22)出願日 平成10年11月25日 (1998.11.25)

審査請求日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(73)特許権者 000006714

横浜ゴム株式会社  
東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 山内 茂

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム  
株式会社 平塚製造所内

(72)発明者 渡邊 次郎

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム  
株式会社 平塚製造所内

(72)発明者 山川 鶴津人

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム  
株式会社 平塚製造所内

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敏 (外4名)

審査官 一色 由美子

最終頁に続く

(64)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物およびそれを使用した空気入りタイヤ、ホース

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 エラストマー組成物(A)を分散相、熱可塑性樹脂組成物(B)をマトリックスとし、かつ熱可塑性樹脂組成物が2種以上の熱可塑性樹脂のブレンドによりなる熱可塑性エラストマー組成物において、エラストマー組成物(A)の分散粒径が10μm以下で、かつ熱可塑性樹脂組成物(B)中のマトリックス樹脂組成物\*

$$(\phi_d / \phi_a) \times (\eta_a / \eta_d) < 1.0 \quad \dots (1)$$

$$0.8 < (\eta_a / \eta_d) < 1.2 \quad \dots (2)$$

(式中、 $\phi_d$  : エラストマー組成物(A)の体積分率、 $\phi_a$  : 熱可塑性樹脂組成物(B)の体積分率、 $\eta_d$  : エラストマー組成物(A)の溶融粘度、および $\eta_a$  : 熱可塑性樹脂組成物(B)の溶融粘度)

$$(\phi_d / \phi_c) \times (\eta_c / \eta_a) < 1.0 \quad \dots (3)$$

$$0.8 < (\eta_c / \eta_a) < 1.2 \quad \dots (4)$$

2

\* (C)中に分散している樹脂組成物(D)の粒径が分散ゴム粒子径より小さいことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 前記のエラストマー組成物(A)と熱可塑性樹脂組成物(B)が下記式(1)および式(2)を満たし、

10かつ、熱可塑性樹脂組成物(B)中のマトリックス樹脂組成物(C)と分散樹脂組成物(D)が下記式(3)および式(4)を満たす、

(2)

特許第2999188号

3

(式中、 $\phi_d$  : 分散樹脂組成物 (D) の体積分率、  
 $\phi_c$  : マトリックス樹脂組成物 (C) の体積分率、  
 $\eta_d$  : 分散樹脂組成物 (D) の溶融粘度、および  
 $\eta_c$  : マトリックス樹脂組成物 (C) の溶融粘度)  
 請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 3】 前記エラストマー組成物 (A) 中に含まれるエラストマー成分が、ジエン系ゴム、およびその水添物、オレフィン系ゴム、含ハロゲン系ゴム、シリコンゴム、含硫黄ゴム、フッ素ゴム、並びに熱可塑性エラストマーの群から選ばれる少なくとも一種のエラストマーである請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】 前記熱可塑性樹脂組成物 (B) 中に含まれる熱可塑性樹脂成分が、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリニトリル系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フッ素系樹脂およびイミド系樹脂の群から選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 5】 前記熱可塑性樹脂組成物 (B) として、少なくとも 2 種のポリアミド系樹脂のブレンドが選ばれる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 6】 前記熱可塑性樹脂組成物 (B) 中のマトリックス樹脂組成物 (C) として、アミド基 1 つに対するメチレン基の数が 7 以上のポリアミド系樹脂が、かつその分散樹脂組成物 (D) として、アミド基 1 つに対するメチレン基の数が 7 未満のポリアミド系樹脂が含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を空気透過防止層に使用した空気入りタイヤ。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を、補強層に隣接するホース外管材料、内管内層材料、内管外層材料および補強層間の少なくともいずれかに使用したホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性エラストマー組成物、更に詳しくは、耐久性、特に低温での耐久性を向上させた、耐気体透過性に優れる熱可塑性エラストマー組成物に関する。また、本発明は、かかる熱可塑性エラストマー組成物をタイヤの空気透過防止層およびホース材料に使用した空気入りタイヤ、ホースに関する \*

$$(\phi_d / \phi_c) \times (\eta_c / \eta_d) < 1.0 \quad \cdots (1)$$

$$0.8 < (\eta_c / \eta_d) < 1.2 \quad \cdots (2)$$

(式中、 $\phi_d$  : エラストマー組成物 (A) の体積分率、 $\phi_c$  : 热可塑性樹脂組成物 (B) の体積分率、 $\eta_d$  : エラストマー組成物 (A) の溶融粘度、および

4

\*る。

【0002】

【従来の技術】 タイヤ、ホース等の耐動的疲労性が必要な積層体において、ゴム/樹脂を分散した耐気体透過性熱可塑性エラストマー組成物を使用した場合に、柔軟性と耐気体透過性のバランスを取るために、柔軟な N11, N12 系のナイロンと耐気体透過性に優れた N6, N66 系のナイロンを併用することは公知である。そして、本発明者等によって、熱可塑性エラストマー組成物における連続相成分および分散相成分の体積分率を  $\phi_d$ 、 $\phi_c$ 、また各成分の溶融粘度を  $\eta_d$ 、 $\eta_c$  としたときの  $\alpha$  の式:  $(\phi_d / \phi_c) \times (\eta_c / \eta_d) < 1.0$  を用いて、体積分率および溶融粘度の規定を行い、更に、粘度比:  $\eta_c / \eta_d$  を 1 に近づけることでドメインのゴム分散粒子を小さくし、耐久性を向上させることも提案してきた (特願平 8-193545 (特開平 10-36571 号公報)、特願平 9-175150 (特開平 10-114840 号公報) および特願平 10-235386)。しかし、ゴム粒子径を小さくするだけでは耐久性、特に低温での耐久性が不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明では、ブレンド樹脂をマトリックスとし、ゴムエラストマーを分散させた構造をもつ熱可塑性エラストマー組成物において、ゴムエラストマーの分散粒子のみではなくマトリックス相のブレンド樹脂構造を制御することにより、耐気体透過性能を保ちながら耐久性、特に低温での耐久性を改善した熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。また、本発明では、かかる熱可塑性エラストマー組成物を用いた空気入りタイヤおよびホースを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、エラストマー組成物 (A) を分散相、熱可塑性樹脂組成物 (B) をマトリックスとし、かつ熱可塑性樹脂組成物が 2 種類以上の熱可塑性樹脂のブレンドよりなる熱可塑性エラストマー組成物において、エラストマー組成物 (A) の分散粒径が  $10 \mu m$  以下で、かつ熱可塑性樹脂組成物 (B) 中のマトリックス樹脂組成物 (C) 中に分散している樹脂組成物 (D) の粒径が分散ゴム粒子径よりも小さい熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

【0005】 また、本発明によれば、前記のエラストマー組成物 (A) と熱可塑性樹脂組成物 (B) が下記式 (1) および式 (2) を満たし、

50  $(\phi_d / \phi_c) \times (\eta_c / \eta_d) < 1.0 \quad \cdots (1)$   
 $0.8 < (\eta_c / \eta_d) < 1.2 \quad \cdots (2)$   
 $\eta_d$  : 热可塑性樹脂組成物 (B) の溶融粘度  
 かつ、熱可塑性樹脂組成物 (B) 中のマトリックス樹脂組成物 (C) と分散樹脂組成物 (D) が下記式 (3) お

(3)

特許第2999188号

5

6

より式(4)を満たす。

$$(\phi_d / \phi_c) \times (\eta_c / \eta_d) < 1.0 \quad \dots (3)$$

$$0.8 < (\eta_c / \eta_d) < 1.2 \quad \dots (4)$$

(式中、 $\phi_d$  : 分散樹脂組成物 (D) の体積分率、  
 $\phi_c$  : マトリックス樹脂組成物 (C) の体積分率、  
 $\eta_d$  : 分散樹脂組成物 (D) の溶融粘度、および  
 $\eta_c$  : マトリックス樹脂組成物 (C) の溶融粘度)

熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

【0006】また、本発明によれば、前記熱可塑性樹脂組成物として少なくとも2種のポリアミド系樹脂のブレンドが選ばれること、前記熱可塑性樹脂組成物 (B) 中のマトリックス樹脂組成物 (C) としてアミド基1つに対するメチレン基の数が7以上のポリアミド系樹脂が、かつその分散樹脂組成物 (D) としてアミド基1つに対するメチレン基の数が7未満のポリアミド系樹脂が含まれることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

【0007】また、本発明によれば、前記本発明により得られる熱可塑性エラストマー組成物を使用した空気入りタイヤおよびホースが提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、ブレンド樹脂をマトリックスとし、ゴムエラストマーを分散させた構造をもつ熱可塑性エラストマー組成物において、ゴムエラストマーの分散粒子を所定の微小粒径以下に制御するととも\*

$$(\phi_d / \phi_c) \times (\eta_c / \eta_d) < 1.0 \quad \dots (1)$$

$$0.8 < (\eta_c / \eta_d) < 1.2 \quad \dots (2)$$

(ここで、 $\phi_d$  は、エラストマー組成物 (A) の体積分率、 $\phi_c$  は、熱可塑性樹脂組成物 (B) の体積分率、 $\eta_d$  は、エラストマー組成物 (A) の溶融粘度、および $\eta_c$  は、熱可塑性樹脂組成物 (B) の溶融粘度である。)

かつ、第二に、前記熱可塑性樹脂組成物 (B) 中における

$$(\phi_d / \phi_c) \times (\eta_c / \eta_d) < 1.0 \quad \dots (3)$$

$$0.8 < (\eta_c / \eta_d) < 1.2 \quad \dots (4)$$

(ここで、 $\phi_d$  は、分散樹脂組成物 (D) の体積分率、 $\phi_c$  は、マトリックス樹脂組成物 (C) の体積分率、 $\eta_d$  は、分散樹脂組成物 (D) の溶融粘度および $\eta_c$  は、マトリックス樹脂組成物 (C) の溶融粘度である。)

【0011】本発明では、前記式(1)および(2)を満足するように制御することで、ゴムエラストマー成分が分散相で、熱可塑性樹脂成分が連続相を形成し、かつゴムエラストマー分散相が微細分散相となる。また、前記式(3)および(4)を満足するように制御することで、前記連続相のマトリックス樹脂中に更に分散樹脂相を形成し、かつこの樹脂分散相が微細分散相となって、低温における耐久性が著しく向上した熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0012】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の作製に用いられるゴムエラストマー組成物 (A) は、ゴムエラストマー成分に加硫系配合成分を含む通常のゴム配

\*に、マトリックス相での分散樹脂粒子の粒径を前記ゴムエラストマー分散粒子の粒径よりも小となるように制御することによって、耐久性、特に低温での定歪み性を大幅に改善できることを見出したものである。

【0009】本発明による、エラストマー組成物 (A) を分散相とし、熱可塑性樹脂組成物 (B) をマトリックスとし、かつ、この熱可塑性樹脂組成物が2種以上の熱可塑性樹脂のブレンドよりなる熱可塑性エラストマー組成物においては、前記エラストマー組成物 (A) の分散粒径が  $1.0 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $5 \mu\text{m}$  以下であり、かつ前記熱可塑性樹脂組成物 (B) 中のマトリックス樹脂組成物 (C) 中に分散している樹脂組成物 (D) の粒径が分散ゴム粒子径より小さいことが、熱時、常温時の耐久性は勿論のこと、特に  $10^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ 、あるいは  $-40^\circ\text{C}$  といった酷寒時までの使用状況を考えた、特に耐久性を向上するために必要である。

【0010】本発明のかかる相構造を達成するには、第一に、前記のエラストマー組成物 (A) と熱可塑性樹脂組成物 (B) が、次式(1)および(2)を満足するようにそれぞれのエラストマー組成物 (A) および熱可塑性樹脂組成物 (B) の体積分率比、溶融粘度比を制御し、

※るマトリックス樹脂組成物 (C) と分散樹脂組成物 (D) が、次式(3)および(4)を満足するようにそれぞれのマトリックス樹脂組成物 (C) および分散樹脂組成物 (D) の体積分率比、溶融粘度比を制御すればよい。

$$(\phi_d / \phi_c) \times (\eta_c / \eta_d) < 1.0 \quad \dots (3)$$

$$0.8 < (\eta_c / \eta_d) < 1.2 \quad \dots (4)$$

合剤を配合してなるゴムエラストマー組成物としてもよいし、または、ゴムエラストマー成分に加硫系配合成分を除く通常のゴム配合成分を配合してなるゴムエラストマー組成物であってもよい。このゴムエラストマー成分としては、天然ゴム、合成ポリイソブレンゴム (I R)、エポキシ化天然ゴム、ステレン-ブタジエンゴム (S B R)、ポリブタジエンゴム (B R)、ニトリル-ブタジエンゴム (N B R)、水素化N B R、水素化S B Rのようなジエン系ゴムおよびその水素化合物；エチレンプロピレンゴム (E P D M, E P M)、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム (M-E P M)、ブチルゴム (I I R)、イソブチレンと芳香族ビニルまたはジエン系モノマー共重合体、アクリルゴム (A C M)、アイオノマーのようなオレフィン系ゴム；B r-I I R, C I-I I R、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物 (B r-I P M S)、クロロブレンゴム (C

(4)

特許第2999188号

7

R)、ヒドリンゴム (CHC, CHR)、クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)、塩素化ポリエチレン (CM)、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン (M-CM) のような含ハロゲンゴム；メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴムのようなシリコンゴム；ポリスルフィドゴムのような含硫黄ゴム；ビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-ブロビレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴムのようなフッ素ゴム；ステレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーのような熱可塑性エラストマーなどを挙げることができる。

【0013】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の分散相を構成する前記ゴムエラストマー成分を動的加硫する場合の加硫剤、加硫助剤、および加硫条件（温度、時間）等は、添加するゴムエラストマー成分の組成に応じて適宜決定すればよく、特に限定されるものではない。加硫剤としては、一般的なゴム加硫剤（架橋剤）を用いることができる。具体的には、硫黄系加硫剤としては粉末硫黄、沈降性硫黄、高分散性硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等を例示でき、例えば、0.5～4重量部【ゴム成分（ポリマー）100重量部あたりの重量部】程度用いることができる。

【0014】また、有機過酸化物系の加硫剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ(パーオキシルベンゾエート)等が例示され、例えば、1～20重量部程度用いることができる。更に、フェノール樹脂系の加硫剤としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロブレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等が例示でき、例えば、1～20重量部程度用いることができる。

【0015】その他の配合成分として、亜鉛華（5重量部程度）、酸化マグネシウム（4重量部程度）、リサイジ（10～20重量部程度）、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン（2～10重量部程度）、メチレンジアニリン（0.2～10重量部程度）が例示できる。

【0016】また、必要に応じて、加硫促進剤を添加してもよい。加硫促進剤としては、アルデヒド・アンモニア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオ酸塩系、チオウレア系等の一般的な加硫促進剤を、例えば、0.5～2重量部程度用い

ることができる。また、加硫促進剤としては、一般的なゴム用助剤を併せて用いることができ、例えば、ステアリン酸やオレイン酸およびこれらのZn塩（2～4重量部程度）等が使用できる。

【0017】さらに、分散相をなすゴムエラストマー中には、前記の配合剤に加えて、分散性や耐熱性などの改善その他のために一般的に配合される軟化剤、老化防止剤、加工助剤などの配合剤を必要に応じ適宜配合することができる。

10 【0018】また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の作製に用いられる熱可塑性樹脂組成物（B）としては、2種以上の熱可塑性樹脂のブレンドが使用され、該樹脂成分としては、ポリアミド系樹脂（例えばナイロン6（N6）、ナイロン66（N66）、ナイロン46（N46）、ナイロン11（N11）、ナイロン12（N12）、ナイロン610（N610）、ナイロン612（N612）、ナイロン6/66共重合体（N6/66）、ナイロン6/66/610共重合体（N6/66/610）、ナイロンMXD6（MXD6）、ナイロン6T、ナイロン6/6T共重合体、ナイロン66/PP共重合体、ナイロン66/PPS共重合体）、ポリエステル系樹脂（例えばポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、PET/PEI共重合体、ポリアリレート（PAR）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、液晶ポリエステル、ポリオキシアルキレンジイミド酸/ポリブチレートテレフタレート共重合体などの芳香族ポリエステル）、ポリニトリル系樹脂（例えばポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/ステレン共重合体（AS）、メタクリロニトリル/ステレン共重合体、メタクリロニトリル/ステレン/ブタジエン共重合体）、ポリメタクリレート系樹脂（例えばポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル）、ポリビニル系樹脂（例えば酢酸ビニル（EVA）、ポリビニルアルコール（PVA）、ビニルアルコール/エチレン共重合体（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン（PVD-C）、ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、セルロース系樹脂（例えば酢酸セルロース、酢酸醋酸セルロース）、フッ素系樹脂（例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリクロルフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフロロエチレン/エチレン共重合体（ETFE））、イミド系樹脂（例えば芳香族ポリイミド（PI））などを挙げることができる。

20 【0019】本発明の熱可塑性樹脂組成物（B）としては、2種以上の前記ポリアミド系樹脂のブレンドを使用し、更に、そのうちでも、前記熱可塑性樹脂組成物（B）中のマトリックス樹脂組成物（C）にアミド基1

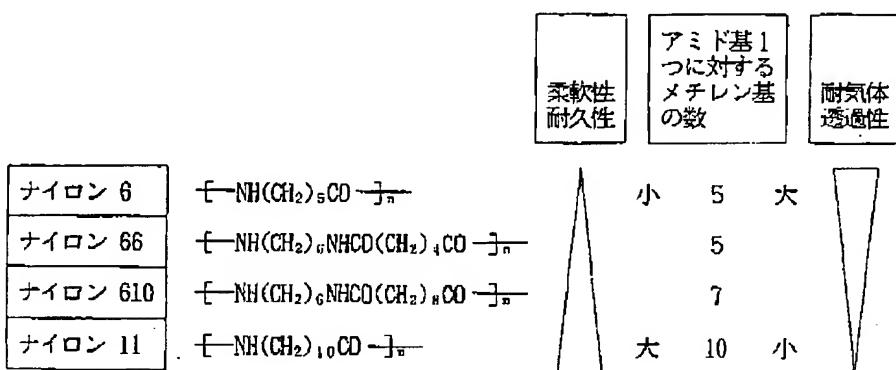
50

(5)

特許第2999188号

つに対するメチレン基の数が7以上のポリアミド系樹脂を用い、かつその分散樹脂組成物(D)にアミド基1つに対するメチレン基の数が7未満のポリアミド系樹脂を用いることが、特に、耐久性と耐気体透過性のバランスを良好にするため好ましい。

表1. (アミド基対メチレン基の数)



【0021】また、前記熱可塑性エラストマー組成物のマトリックスを構成する熱可塑性樹脂中には、加工性、分散性あるいはまた耐熱・酸化防止性などの改善の他のために一般的に配合される可塑剤、軟化剤、充填剤、補強剤、加工助剤、安定剤、酸化防止剤等を必要に応じ適宜配合してもよい。

【0022】本発明において、マトリックス樹脂中にエラストマーと合成樹脂が微細に分散している熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、以下の通りである。まず、エラストマー成分と配合剤成分を予め一般のニーダー、パンバリーミキサー等を用いて均一混合状態が得られるまで混練してエラストマー組成物(A)を作製する。この際エラストマー組成物には、カーボンブラック、オイル、その他炭酸カルシウム等の充填剤を適量添加することも可能である。また、必要な場合には、エラストマーの加硫剤または架橋剤、加硫助剤、加硫促進剤等を加えてよい。このようにして作製したエラストマー組成物とマトリックス樹脂組成物(C)、分散樹脂組成物(D)を2軸混練機等に投入し、溶融混練を行う。エラストマー組成物(A)に加硫系配合剤を除いたエラストマー組成物を用いた場合には、混練が十分になされた段階で加硫系配合剤を添加して更に混練し、エラストマー組成物を動的架橋させ、目的の熱可塑性エラストマー組成物を得る。

【0023】また、熱可塑性樹脂またはエラストマー組成物への各種配合剤は、上記2軸混練前に予め混合してもよいが、上記2軸混練中に添加してもよい。これらエラストマー組成物(A)、マトリックス樹脂組成物(C)、分散樹脂組成物(D)との混練およびエラストマー組成物の動的加硫の溶融混練条件として、温度は熱可塑性樹脂が溶融する温度以上であればよい。また、混

\* 【0020】上記ポリアミド系樹脂におけるアミド基の数対メチレン基の数については、以下の表1によりその定義を説明する。

【表1】

20 緊時の剪断速度は500~7500sec<sup>-1</sup>であるのが好ましく、混練時間は、30秒から10分程度が好ましい。

【0024】得られた熱可塑性エラストマー組成物を引き続き単軸押出機の先端のT型シーティングダイス、ストレートまたはクロスヘッド構造のチューピングダイス、インフレート成形用の円筒ダイス等を使用し、シート、フィルムまたはチューブ状に成形させれば、これを空気入りタイヤの空気透過防止層、ホース等のゴム/樹脂複層体に供することができる。なお、得られた熱可塑性エラストマー組成物は、一度ストランド状に引き取りペレット化した後、前記樹脂用単軸押出機によって成形するようにしてもよい。

【0025】このようにして得られるシート状又はチューブ状の成形体は、本発明のゴムエラストマー/マトリックス樹脂/分散相樹脂の多元系ブレンドのモルフォロジーを制御した熱可塑性エラストマー組成物で、マトリックス樹脂中に加硫ゴムが微細に分散し、かつこのゴム粒子よりも微細な分散相樹脂が均一分散した状態の相構造を有する組成物から成っているため、この薄膜は、その特性として、低温での高い耐久性能を有する。マトリックス樹脂に微分散させる樹脂を耐気体透過性に優れるものとすることで、低温での耐久性を有し、かつ優れた耐気体透過性を有するようにできるので、これを空気入りタイヤの空気透過防止層または低ガス透過性ホースのホースチューブやホースカバーに有効に使用することができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明を以下の実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

(6)

特許第 2999188 号

11

【0027】以下の表2に示す各例の配合成分および配合条件に従って混練、作製した熱可塑性エラストマー組成物をペレット化し、単軸押出機でTダイを通して幅35.0mm、厚さ100μmのフィルムとし、これを各試験の試験サンプルに用いた。

【0028】試験サンプルの作製

先ず、表2のゴム成分を密閉式混合機を用いて混練を行った後、ストランド状に押出し、ペレット化した。次に、マトリックス樹脂成分、分散樹脂成分とゴム成分をドライブレンドした上、J SW製TEX44 2軸混練#10

\*機の第一投入口より投入し、230℃で約10分間、溶融混練した。得られた混練物は、2軸混練押出機の先端よりストランド状に押し出し、水冷した後にペレタイザーでペレット化した。ペレット化した混練物は、T型ダイスを有する40mm口径の樹脂用単軸押出機で40rpmの回転速度、230℃で溶融させ、幅35.0mm、厚さ100μmのフィルムを作成した。

【0029】なお、試験サンプルの作製に用いた熱可塑エラストマー組成物のゴム、各樹脂成分における溶融粘度は、以下に示すとおりである。

230℃、1150/sec  
での溶融粘度 (poise)

IPMSゴム組成物 (Exxpro 89-4、エクソン化学)	1030
N11樹脂 (リルサンBMN 0、アトケム)	855.7
N12樹脂 (リルサンAMN 0、アトケム)	840
N612樹脂 (D-18、ダイセル・ヒュルス)	1047
N666樹脂 (1) (5613B、宇部興産)	995.3
N666樹脂 (2) (アミランCM6001、東レ)	1800

【0030】実施例および比較例における評価に用いた各試験法は、以下のとおりである。

【0031】溶融粘度

こゝで、溶融粘度とは、混練加工時の任意の温度、成分の溶融粘度をいい、各ゴム、ポリマー材料の溶融粘度は、温度、剪断速度 (sec<sup>-1</sup>) および剪断応力の依存性があるため、一般に細管中を流れる溶融状態にある任意の温度、特に混練時の温度領域でのゴム、ポリマー材料の応力と剪断速度を測定し、下記式(5)より溶融粘度を測定する。なお、溶融粘度の測定には、東洋精機社製キャビラリーレオメーター・キャビログラフ1Cを使用した。

【0032】

【数1】

(ゴム系セメントの配合)

	重量部
天然ゴム (RSS#3)	80
SBR (ニッポール1502、日本ゼオン)	20
FEPカーボンブラック (HTC#100、中部カーボン)	50
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸NY、日本油脂)	2
ZnO (3号亜鉛華)	3
硫黄 (粉末硫黄、軽井沢精錬所)	3
加硫促進剤 (BBS、N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフエンアミド)	1
アロマオイル (デソレックス3号、昭和シェル石油)	2
ヘキサメトキシメチル化メラミン (CYREZ-964RPC、三井サイテック)	5
レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂 (ペナコライトレジンB-18-S、イントスペックケミカル)	10
フェノール-ホルムアルデヒド樹脂 (ヒタノール1502Z、日立化成工業)	1

(ここで、 $\delta$  : 剪断力、 $\dot{\gamma}$  : 剪断速度)

【0033】定歪み試験

熱可塑性エラストマー組成物フィルムに以下の配合からなるゴム系セメントをハケ塗りし、乾燥後、以下のゴム配合になるタイヤカーカス用ゴム (カーカスなし) を積層させて、180℃で10分間加硫し、2mm厚のフィルム/ゴム積層体を作製した。これをJIS2号ダンベルにて打ち抜き、30.6%の歪をかけながら5Hzの周期で耐久試験に供した。(1000万回で破壊しないものは打切りとした。)

【0034】

(7)

特許第2999188号

13

14

トルエン

1000

【0035】

(タイヤ用カーカスゴム配合)

	重量部
天然ゴム (RSS #3)	80
SBR (ニッポール1502、日本ゼオン)	20
FEPカーボンブラック (HTC #100、中部カーボン)	50
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸NY、日本油脂)	2
ZnO (3号亜鉛華)	3
硫黄 (粉末硫黄、鶴井沢精錬所)	3
加硫促進剤 (BBS、N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)	1
アロマオイル (デソレックス3号、昭和シェル石油)	2

【0036】空気透過量 (空気透過係数) 測定法

JIS K 7126 「プラスチックフィルム及びシートの気体透過度試験方法 (A法)」に準じた。

試験片: 各例で作成したフィルムサンプルを用いた。

試験気体: 空気 (N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 8 : 2)

試験温度: 30°C

ゴムおよび分散樹脂粒径の測定法

\*20  
表 2\*作製したフィルムをミクロトーム等を使用して超薄切片を作製した後、RuO<sub>4</sub>等で染色し、透過電子顕微鏡 (日立H-800型) を用いて直接観察を行なった。

【0037】実施例1~5および比較例1~2

試験結果を次の表2に示す。

【表2】

		実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	実施例4	実施例5
ゴム	IPMS配合物※1	45	45	45	45	45	45	45
熱可塑性樹脂	N11 N12 N612 N666(1) N666(2)	33 22	33 22	44 11	44 11	11 44	33 22	33 22
ゴム/樹脂比率 ゴム/樹脂粘度比 N666/N11(N12, N612)比 N666/N11(N12, N612)粘度比	45/55 1.13 4/6 1.16	45/55 0.84 4/6 2.14	45/55 1.18 2/8 1.16	45/55 0.99 2/8 2.14	45/55 1.06 8/2 0.88	45/55 1.14 4/6 1.18	45/55 1.02 4/6 1.05	45/55 1.02 4/6 1.05
定重み試験 -10°C (万回) -20°C (万回)	1000> 790	600 20	1000> 1000>	600 300	1000> 500	1000> 810	1000> 1000	1000> 1000
空気透過係数 ×10 <sup>-12</sup> [cc cm/cm <sup>2</sup> sec cmHg]	15.8	16.0	28.0	27.5	10.4	20.3	18.1	
樹脂の平均粒径 [μm]	0.5~9	15~49	0.5~8.0	12~35	0.5~8.0	0.8~10	0.5~5.0	
ゴムの平均粒径 [μm]	1.5~8.0	10~20	1.0~8.0	0.5~6.0	1.0~7.0	1.0~10	0.6~6.0	

(注)※1: IPMS配合の組成

IPMS (Bxpro 89-4、エクソン化学製)  
ZnO (亜鉛華3号、正岡化成製)  
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸、日本油脂製)  
ステアリン酸亜鉛

重量部

100  
0.5  
2  
1

【0038】表2の結果によれば、本発明の実施例のものは、ブレンド樹脂の粘度比を1に近づけることで、比較例に比して低温下での耐久性を改善していることがわかる。

【0039】

【発明の効果】本発明では、熱可塑性エラストマー組成物におけるゴムの分散粒子径と共に、マトリックス相のブレンド樹脂構造を制御することにより、耐気体透過性能を保持した上で耐久性、特に10°C, 0°C, -20°C あるいは-40°Cといった酷寒時までの耐久性が著しく

向上することがわかる。よって、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、空気入りタイヤのインナーライナー部材、ホース部材、ベルト部材および防炎材等常温から低温領域の広い温度範囲で伸張屈曲疲労等の耐久性が必要な商品の部材として有効に使用できる。

【要約】

【課題】耐気体透過性能を保持した上で耐久性、特に低温での耐久性の向上を図った、熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】エラストマー組成物 (A) を分散相、熱

(8)

特許第2999188号

15

可塑性樹脂組成物 (B) をマトリックスとし、かつ熱可塑性樹脂組成物が2種以上の熱可塑性樹脂のブレンドによりなる熱可塑性エラストマー組成物において、エラストマー組成物 (A) の分散粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下で、かつ熱

16

可塑性樹脂組成物 (B) 中のマトリックス樹脂組成物 (C) 中に分散している樹脂組成物 (D) の粒径が分散ゴム粒子径より小さい熱可塑性エラストマー組成物。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.?, DB名)

C08L 1/00 - 101/14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**